

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10279315 A**

(43) Date of publication of application: **20 . 10 . 98**

(51) Int. Cl

C01G 51/00
H01M 4/02
H01M 4/04
H01M 4/58

(21) Application number: **09094408**

(22) Date of filing: **31 . 03 . 97**

(71) Applicant: **ISE KAGAKU KOGYO KK**

(72) Inventor: **YAMADA RYOJI**
KONNO TORU
YAGINUMA TAKAO

(54) PRODUCTION OF LITHIUM-COBALT MULTIPLE OXIDE

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain lithium-cobalt multiple oxide having a uniform compsn. while controlling the particle diameter, specific surface area, etc., in a wide range by heat-treating a mixture of amorphous or polymorphous trivalent cobalt compd. with a lithium compd. at a specified temp.

SOLUTION: An amorphous or polymorphous trivalent cobalt compd. is mixed with a lithium compd. or further

mixed with a transition metal such as Cr, Cu, Fe, In, Mn, Ni or V to prepare a precursor mixture. This mixture is heat-treated at 250-1,000°C for 30 min to 100 hr to obtain the objective cobalt-lithium multiple oxide having a tough laminar crystal structure, a small particle diameter, a large specific surface area and a high rate of filling and especially effectively functioning as an electrode active material. A lithium secondary battery using the multiple oxide has large charge-discharge capacity, high energy density and superior charge-discharge cycle characteristics.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-279315

(43)公開日 平成10年(1998)10月20日

(51) Int.Cl.⁶
C 0 1 G 51/00
H 0 1 M 4/02
4/04
4/58

識別記号

F I
C 0 1 G 51/00
H 0 1 M 4/02
4/04
4/58

A
C
A

審査請求 未請求 請求項の数 6 FD (全 12 頁)

(21)出願番号 特願平9-94408

(22)出願日 平成9年(1997)3月31日

(71)出願人 390005681

伊勢化学工業株式会社

東京都中央区日本橋小舟町13番3号

(72)発明者 山田 亮治

千葉県長生郡白子町牛込4017 伊勢化学工業株式会社内

(72)発明者 舛野 徹

千葉県長生郡白子町牛込4017 伊勢化学工業株式会社内

(72)発明者 柳沼 隆夫

千葉県長生郡白子町牛込4017 伊勢化学工業株式会社内

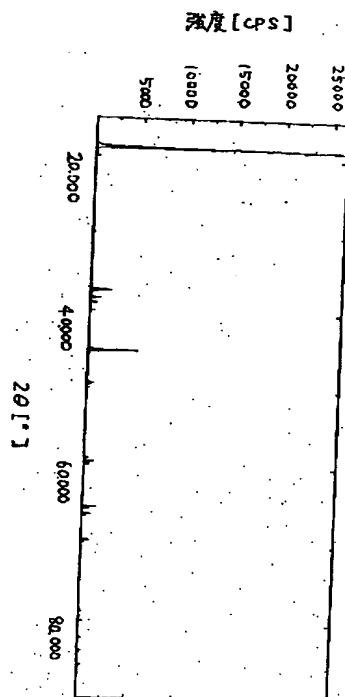
(74)代理人 弁理士 藤吉 繁 (外1名)

(54)【発明の名称】 リチウムコバルト複合酸化物の製造方法

(57)【要約】

【課題】 リチウム二次電池用高性能電極活性物質の安価で簡便な製造方法の提供。

【解決手段】 不定形及び/又は多形の3価コバルト化合物とリチウム化合物の混合体を250~10000°Cの温度で熱処理して製造する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 不定形もしくは多形の3価コバルト化合物の一方または両方とリチウム化合物の混合体を加熱処理して製造されることを特徴とするリチウムコバルト複合酸化物の製造方法。

【請求項2】 前記3価コバルト化合物が CoOOH 及び $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ であることを特徴とする請求項1記載の製造方法。

【請求項3】 前記リチウム化合物が、リチウムの酸化物、水酸化物及び塩類のうちから選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする請求項1あるいは2の製造方法。

【請求項4】 前記の加熱処理が250～1000℃の温度範囲で行われることを特徴とする請求項1～3いずれか1項の製造方法。

【請求項5】 請求項1～4のいずれか1項の方法で製造されたことを特徴とするリチウムコバルト複合酸化物。

【請求項6】 請求項5のリチウムコバルト複合酸化物を含有したことを特徴とする電極活物質。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はリチウムコバルト複合酸化物及び製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 六方晶系の層状結晶構造を持つ遷移金属酸化物は、適当なサイズの金属イオンを結晶の格子サイト及び/又は格子間に導入できることが知られている。特にリチウム層間化合物は、特定の電位差の下でリチウムイオンを結晶格子サイト及び/又は格子間に導入し、再びこれを取り出すことができるところから、リチウム複合化合物を電極活物質としたリチウム電池、二次電池が工業的に利用、生産されている。電極活物質としては、リチウム酸コバルトが最も基本であり、最も有効な材料である。高価なコバルトを安価な他の遷移金属、例えばニッケルやマンガン等に代替しようとする検討も行われているが、コバルトを完全に代替できる技術はまだない。

【0003】 電極の調製は、従来、活物質の粉体、粉末状の誘電材、バイシダーを溶媒及び/又は分散媒に混合してスラリーやペーストとし、集電体に塗布、乾燥して行われる。したがって電池性能は、活物質粒子の特性、例えば結晶形態、粒径、かさ密度及び充填率、比表面積等に大きく影響を受けることになる。リチウム相間化合物は、一般には固相反応で、すなわち化合物を構成する原料成分粒子の混合体を加熱処理して調製される。したがって活物質粒子の特性は、原料成分の選択と原料成分粒子の特性及び混合体の混じり具合にも大きな影響を受けることになる。

【0004】 乾式法と呼ばれる従来のリチウム相間化合

物からなる電極活物質粒子の製造方法は、活物質を構成する原料成分粒子の所定量を混合、粉碎しながら混ぜ合わせた後、かかる活物質前駆体の混合体を加熱処理して製造する方法である。この方法では、各原材料を分子レベルで混合することは不可能であり、かつ、粒子間でも均質に分散することは困難であった。したがって、かかる従来方法で製造された活物質は、組織に大きなバラツキを持ったものであった。さらに分散性の悪い粒子混合体の固相反応には高温焼成が必要なため、得られる活物質粒子は強く凝集して粗大化し、充填密度の低いものになってしまうという欠点があった。

【0005】 しかも、コバルト源としてコバルトメタルや2価のコバルト化合物である水酸化コバルト、炭酸コバルト等を用いる従来技術では、800℃以上の高温焼成を必要とするため、得られるリチウムコバルト複合化合物は、緻密な粗大粒子となり、粉碎処理を施さなければ電極材料として使用できないという欠点も有していた。一方、2価と3価の混合体と見れる四三酸化コバルトをコバルト源とする方法も検討されている。しかしながら一度焼成工程を経た四三酸化コバルトはそれ自体緻密なため、リチウムを結晶中の所定サイトに導入するのはなかなか困難で、高温で焼成しても、得られるリチウムコバルト複合酸化物は組成変動の大きなものになってしまう問題があった。

【0006】 さらに、六方晶系の形態を既に有する3価コバルト化合物を用い、イオン交換の手法を用いて低温でリチウムコバルト複合酸化物を製造する試みも検討された[Solid State Ionics 84, 169 ('96)]。しかしながらこの方法は、かかるコバルト化合物と2倍当量のリチウム化合物とを加圧してペレットとし、これとほぼ同量の水を加えて6気圧以上の加圧下に5日間程置いて製造されるという複雑な工程を必要とする欠点を有していた。しかもその後、過剰量のリチウム化合物を洗浄して除去し、さらに250℃以上の温度で1日間熱処理しなければ電極活物質としては使用できないという問題も有していた。

【0007】 前駆体粒子混合体のこのような分散性の悪さや焼成のしにくさを改善する試みはこれまでにも種々なされてきた。例えば、電極活物質を構成するリチウムや所定の遷移金属のアルコキシド等からなるゾルを、ゾル・ゲル法の手法を用いてゲル化し、焼成して活物質とする方法がある。かかる方法では低温焼成が可能であり、また製造された活物質粒子は、微細な粒径と大きな表面積、高い充填率を持つことから、電極材料として有効と期待された。

【0008】 しかしながら、かかるアルコキシド等は著しく高価なため、工業的には使用しにくいという難点があった。一方、活物質構成元素を含有する溶液からこれを塩として析出させ、均質に混合された前駆体混合体粒子を得る湿式法も検討された。かかる方法では、通常、

しゅう酸塩として析出、沈殿された前駆体混合体粒子を、水洗して乾燥し、焼成して活物質粒子としている。しかしながらしゅう酸塩の水に対する溶解性は元素により大きく異なり、このため洗浄中に組成のズレを生じてしまうという欠点があった。

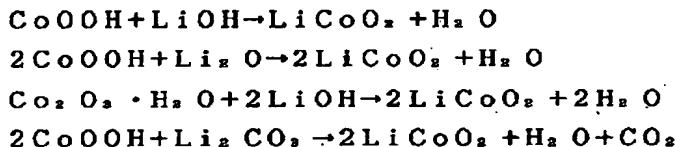
【0009】さらに水酸化物や炭酸塩として沈殿させた場合も検討されているが、洗浄に伴う組成のズレは避け難いうえ、焼成による粒子の粗大化も引き起こしてしまうという問題もあった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、粒径、比表面積等を広範囲に制御でき、しかも均質な組成を有する、リチウム電池、二次電池用電極活物質、特に、リチウムコバルト複合酸化物の製造方法の提供と、かかる方法により製造された電極活物質の提供を目的とするものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、不定形及び／又は多形の3価コバルト化合物とリチウム化合物の混合体を加熱処理して製造することを特徴とするリチウムコバルト複合酸化物の製造方法、及び、本方法により製造されたリチウムコバルト複合酸化物と電極活物質を提供*



本発明では前記コバルト化合物と前記リチウム化合物の混合体を加熱処理して、リチウムコバルト複合酸化物を製造する。製造されたリチウムコバルト複合酸化物は、粒子の形態で電池材料として利用される。従って、前駆体混合体も粒子の形態であるのが好ましい。同様な理由から、コバルト化合物やリチウム化合物も、少なくともいずれか1つは粒子形態であるのが好ましい。

【0014】本発明のリチウムコバルト複合酸化物となる前駆体混合体の調製は、従来の乾式法の手法をそのまま用いることができる。すなわち、所定量の前記リチウム化合物の粒子と前記コバルト化合物の粒子を混合、粉碎することにより、均質に分散された前駆体混合体を得ることができる。本手法により均質な前駆体混合体が得られるのは、本発明に使用する前記コバルト化合物の効果による。また、リチウム化合物粒子とコバルト化合物粒子の混合体に溶媒及び／又は分散媒を加えて混合し、調製したスラリーをそのまま、あるいは乾燥して前駆体混合体とすることもできる。この場合、溶媒及び／又は分散媒としては水を用いることも可能である。

【0015】通常、本発明のコバルト源であるCoOOH及び／又はCo₂O₃・H₂Oは、しっかりとした結晶構造をもたない極めて微細な粒子の軽い凝集体と見ら

*する。

【0012】本発明は、リチウムコバルト複合酸化物のコバルト源として、不定形及び／又は多形の3価コバルト化合物を用いる点に特徴がある。3価のコバルト化合物であればいずれも本発明に使用可能ではあるが、特に成長した特定の結晶構造を持たないCoOOH及び／又はCo₂O₃・H₂Oであるのが、広い焼成温度範囲にわたって均質な組成のリチウムコバルト複合酸化物を製造できる点で好ましい。。

【0013】CoOOH及び／又はCo₂O₃・H₂Oは製造方法が公知であり、容易に製造できる。また市販もされており、これを入手して使用することも可能である。リチウム化合物としてはリチウム元素を含有するものであればいずれも使用可能である。しかしながら、取扱の容易な点からリチウムの酸化物、水酸化物、塩類、あるいはこれら化合物2種以上の混合物等であるのが好ましい。

【0013】上記コバルト化合物とリチウム化合物とからリチウム酸コバルトを合成する反応は下記式で示される。この式から明らかなように、本発明の反応は脱水縮合のような簡単な脱離反応で進行する。

【式1】

れる。かかるコバルト化合物粒子とリチウム化合物粒子の混合体に粉碎を加えながら混合する操作を加えると、コバルト化合物は容易に粉碎され、均質に分散混合された前駆体混合体が調製できる。一方溶媒及び／又は分散媒とのスラリーを経て調製した前駆体混合体は、コバルト化合物粒子の隙間にまでリチウム化合物が浸透し得るため、さらに低温の焼成においても均質なリチウムコバルト複合酸化物が製造できるものと期待される。本発明のリチウムコバルト複合酸化物には、他にも多くの遷移金属を配合できる。特に、クロム、銅、鉄、インジウム、マンガン、ニッケル、バナジウム等が有効と判断され、本発明に有効に用いられる。

【0016】これら遷移金属等の配合は、かかる金属の酸化物、水酸化物、過酸化物、塩類等の粒子あるいは溶液、分散液等の形状でなされ、本発明のリチウムコバルト複合酸化物の前駆体混合体に形成される。上述のごとくして調製された前駆体混合体の粒子は、焼成されて本発明のリチウムコバルト複合酸化物となる。焼成温度は250～1000℃の範囲であるのが好ましい。250℃未満の温度では反応が完結せず、残留未反応物が電池性能を低下させてしまう。一方1000℃を超える温度では結晶構造に乱れが生じ易くなり、これが電池性能を

低下させたり安全性を損ねたりしまうからである。

【0017】焼成時間は焼成温度にも依存するが、例えば500℃の場合、少なくとも30分以上処理されるのが反応を終結できる点で好ましい。一方、反応終結後、長時間にわたって加熱処理を続けても得られるメリットは少ないことから、長くとも100時間であるのが好ましい。本発明のリチウムコバルト複合酸化物の製造方法は、低温焼成においてもしっかりした単一相の層状結晶構造を持つリチウム相間化合物を製造でき、製造コストの削減も可能となる。

【0018】本発明の方法で製造されたリチウムコバルト複合酸化物粒子は、強靭な層状結晶構造、微細な粒径、高い比表面積と充填率を持ち、電極活物質として特に有効に機能する。かかる活物質から形成された電極は、電池、二次電池用電極に有効に使用される。特にリチウムイオン電池を含めたリチウム二次用電極として、極めて有効である。本発明の活物質を使用したリチウム二次電池は、大きな充放電容量と高いエネルギー密度を持ち、優れた充放電サイクル特性を発現する。

【0019】

【作用】本発明のリチウムコバルト複合酸化物の製造方法は、不定形及び/又は多形の3価コバルト化合物をコバルト源としている。本発明の方法において、低い焼成温度においてもリチウム相間化合物を形成する固相反応を終結できるのは、前述の式1にも示される通り、反応生成物と同様の3価のコバルト化合物をコバルト源としていることによるものと判断される。しかも、本発明に用いられる CoOOH 及び/又は $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ はX線回折パターンから判断されるように特定の成長した結晶形態を持たず、また高い比表面積から判断されるように、極めて微細な粒子の軽い集合体である。このため、容易に解碎されて分散し、リチウム化合物と良好に混和する。本発明の方法ではこれらの効果が作用し合い、広い焼成温度範囲にわたって、乱れのない単一相の層状結晶構造を有するリチウムコバルト複合酸化物が製造できる。

【0020】本発明の方法によれば、製造されるリチウムコバルト複合酸化物の諸特性は、焼成条件、特に温度と時間とを管理することにより制御できる。上述のように本発明の全駆体混合体は、250℃といった低温焼成でも反応が完結する。かかる温度条件に長時間、反応生成物であるリチウム相間化合物を放置しておいても、粒子が粗大化するといった厄介な問題は生じない。一方800℃といった高温では、短時間に反応が終結してしまったため、粒子の緻密化や粗大化を起こす前に焼成工程を終了できる。

【0021】よって、本発明の方法では、微細な粒径、高い比表面積、高い重点率、及び強靭な層状結晶構造を有するリチウムコバルト複合酸化物が製造できる。高い比表面積を有する本発明の活物質は電解質溶液との大き

な接触面積を持ち、リチウムイオンのスムースな移動を可能にする。また本発明の活物質の持つ強靭な結晶は、リチウムイオンの挿入及び脱離時の歪の発生を抑制し、電極の破壊を防止する。かかる作用の結果、本発明の活物質を用いた二次電池は、大電流を流せ、急速充電が可能で、しかも高容量と長寿命を達成した。

【0022】

【実施例】

(実施例1) Co 含有量測定値が64.2重量%である

10 CoOOH (Queensland Nickel Pty. Ltd. 製) の91.8gと Li_2O を15g、水100gを混合し、95℃にて攪拌した、1時間後、乾固した粉体を取り出し、さらに100℃にて2時間乾燥して、リチウムコバルト複合酸化物前駆体粒子105.5gを得た。この前駆体粒子を700℃にて3時間焼成したら、97.1gの LiCoO_2 が得られた。図1はそのX線回折パターンであり、図2はその走査電子顕微鏡写真である。これら二つの図は結晶性良好な LiCoO_2 の特徴を明確に示している。また、レーザー散乱法による平均粒径は5.6 μm であり、図3から粒径の揃ったものであることがわかる。さらに窒素吸着法により求めた比表面積は0.6 m^2/g であった。

【0023】なお、図4は原料とした CoOOH のX線回折パターンであり、その平均粒径は10.4 μm であった。

【0024】(比較例1) 2.3重量%の水を含有した Co(OH)_2 の95gを800℃にて2時間加熱処理し、平均粒径11.2 μm の Co_3O_4 を78.5g得た。これに36.1gの Li_2CO_3 と100gの水を加えて混合し、実施例1と同様にして125.5gリチウムコバルト複合化合物前駆体粒子を調整した。この前駆体粒子を700℃にて2時間焼成した後X線回折を測定したが、 LiCoO_2 の六方晶系に基づく(003)や(104)といった特徴的な強い反射はほとんど観察されなかった。なお図5は、ここで使用した Co(OH)_2 のX線回折パターンであり、図6は Co_3O_4 のX線回折パターンである。

【0025】(比較例2) 比較例1と同様にして調整したリチウムコバルト複合酸化物前駆体粒子を900℃にて24時間焼成し、 LiCoO_2 の合成を試みた。しかしながら、図7に示したように焼成物のX線回折を測定した結果、 Co_3O_4 に基づく特徴的な反射が観察され、まだ反応の完結していないことがわかった。

【0026】(実施例2) 実施例1と同様にして調整したリチウムコバルト複合酸化物前駆体粒子を300℃にて15時間焼成し、 LiCoO_2 の合成した。図8はこのもののX線回折パターンで、結晶性良好な LiCoO_2 の特徴を示していた。またその平均粒径は10.8 μm 、比表面積は35.1 m^2/g であった。

【0027】(実施例3) 実施例1と同様の CoOOH

を91.8g、及びLi₂CO₃の37.0gを乳鉢に取り、攪拌、粉碎しながら混合した後、550℃で3時間加熱処理して、95.8gのLiCoO₂を得た。このLiCoO₂の90部、カーボン5部、及びポリフッ化ビニリデン5部に20部のN-メチルピロリドンを加えて混練りして、ペーストとした。このペーストをアルミ箔に塗布して乾燥後、圧延して所定の大きさに打ち抜き、正極板とした。

【0028】次に、95部のカーボンと5部のポリフッ化ビニリデンに20部のN-メチルピロリドンを加えて混練りしてペーストとした。このペーストを銅箔に塗布して乾燥後、圧延して所定の大きさに打ち抜き、負極板とした。こうして得られた正極板、負極板にそれぞれリ*

8
*ード線を取り付け、ポリオレフィン系セパレータを介してステンレス製セルケースに収納した。続いて、エチレンカーボネートとジエチレンカーボネートの混合液に六フッ化リチウムを1モル/リットル溶かした電解質溶液を注入し、モデルセルとした。電池特性は、充放電測定装置を用い、25℃において、最大充電電流0.20mAで電池電圧4.2Vになるまで充填した後、同一電流で2.7Vになるまで放電する充放電の繰返しを行い、初期放電容量と100サイクル後の放電容量とを求めて評価した。

【0029】その結果を表1にした。なお、容量保持率は式2で求めた。

【式2】

100サイクル経過後の放電容量

$$\text{容量保持率 (\%)} = \frac{\text{初期放電容量}}{\text{100サイクル経過後の放電容量}} \times 100$$

【表1】

初期放電容量	156 (mAh/g)
100サイクル経過後の放電容量	143 (mAh/g)
容量保持率	91.7 (%)

表1より本モデルセルは、電気容量が大きく、サイクル寿命の長いことがわかる。

【0030】(実施例4) 実施例3と同様に、91.8gのCoOOHと42.1gのLiOH·H₂Oを攪拌、粉碎して混合し、380℃で10時間加熱処理し

※て、96.0gのLiCoO₂を得た。このLiCoO₂を用いたことを除き、実施例4と同様にしてモデルセルを作成し、その電池特性を調べた。その結果を表2に示した。

【表2】

初期放電容量	159 (mAh/g)
100サイクル経過後の放電容量	142 (mAh/g)
容量保持率	89.3 (%)

表2より本モデルセルは、電気容量が大きく、サイクル寿命の長いことがわかる。

【0031】

【発明の効果】本発明の方法によれば、微細で、強固に発達した層状の結晶構造、及び高い比表面積とを有するリチウムコバルト複合酸化物が、250～1000℃という広い温度範囲で安定して製造できる。また、かかるリチウムコバルト複合酸化物は高い充填率を持つことから、リチウム二次電池用電極活物質として特に優れています。そして、本発明の方法で製造されたLiCoO₂を電極活物質としたリチウム二次電池は、電気容量が大きく、エネルギー密度と充放電効率が高いうえ、寿命が長いというすぐれた効果を有している。

【0032】

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1で製造されたLiCoO₂のX線回折パターン図。

【図2】本発明の実施例1で製造されたLiCoO₂の走査電子顕微鏡写真。

40 【図3】本発明の実施例1で製造されたLiCoO₂の粒径分布図。

【図4】実施例1で使用したCoOOHのX線回折パターン図。

【図5】比較例1で使用したCo(OH)₂のX線回折パターン図。

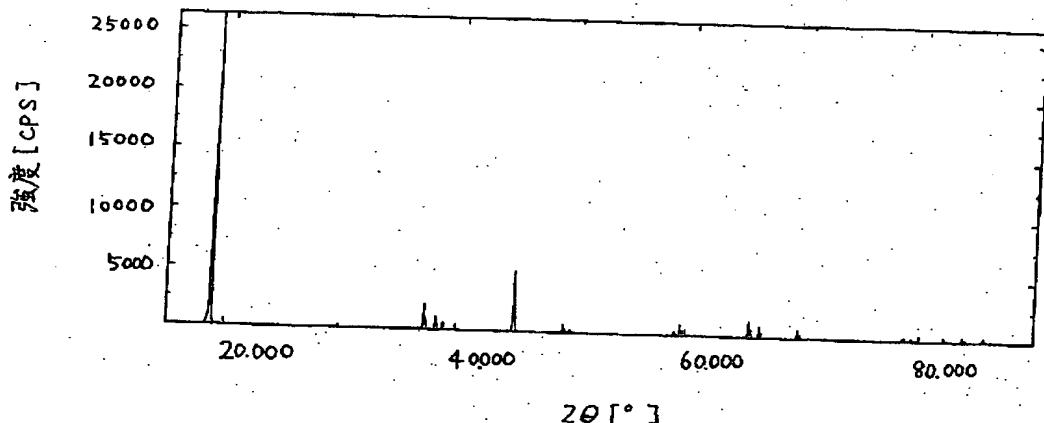
【図6】比較例1で調整したCo₃O₄のX線回折パターン図。

【図7】比較例2で製造されたLiCoO₂のX線回折パターン図。

50 【図8】本発明の実施例2で製造されたLiCoO₂の

X線回折パターン図。

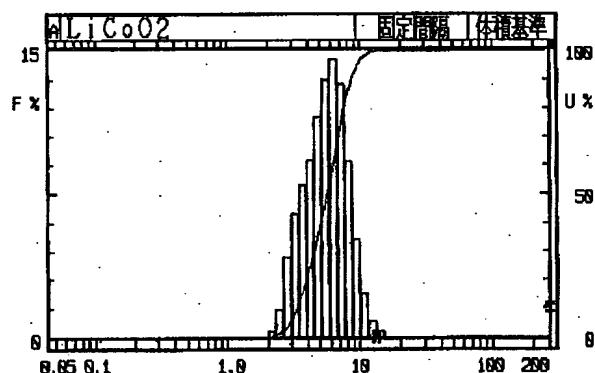
【図1】



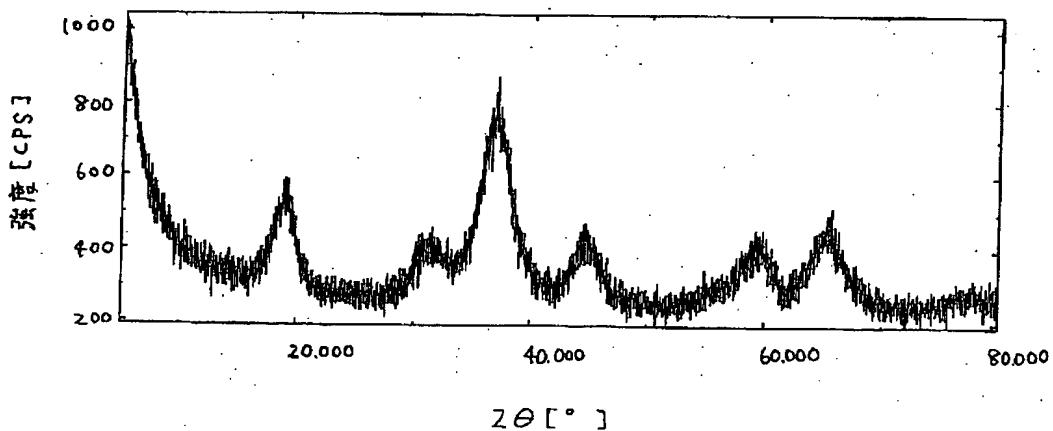
【図2】



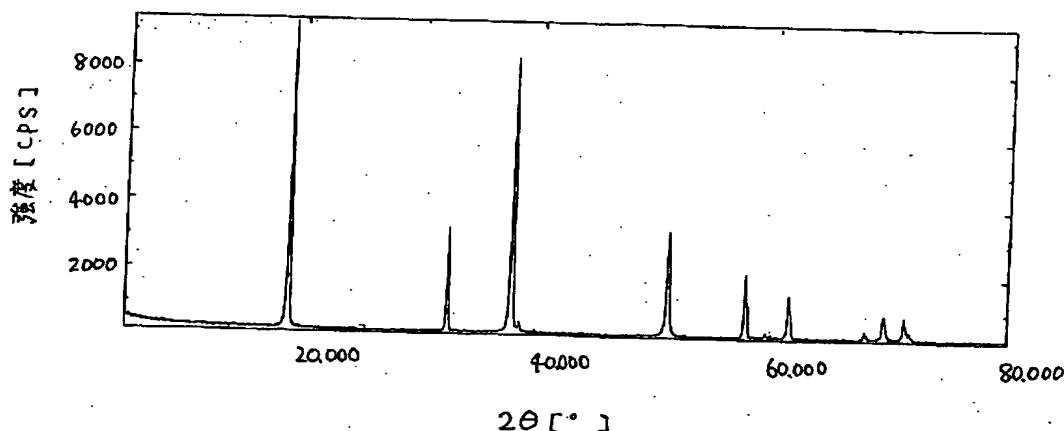
【図3】



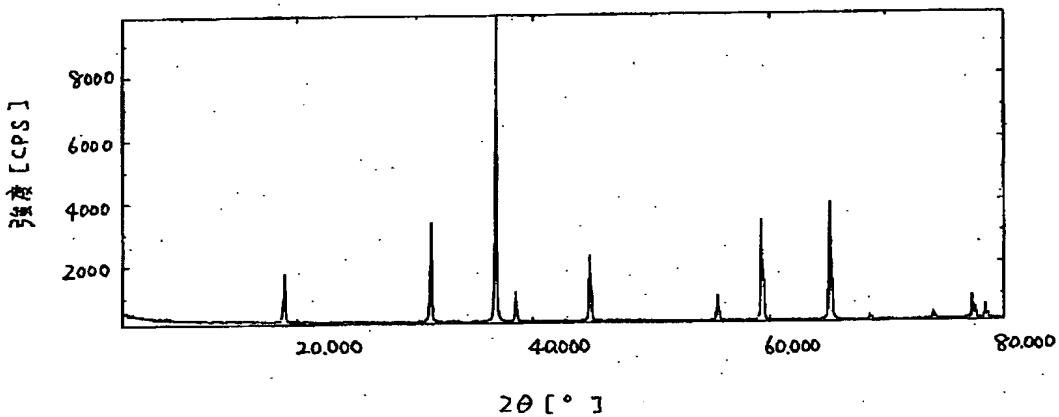
【図4】



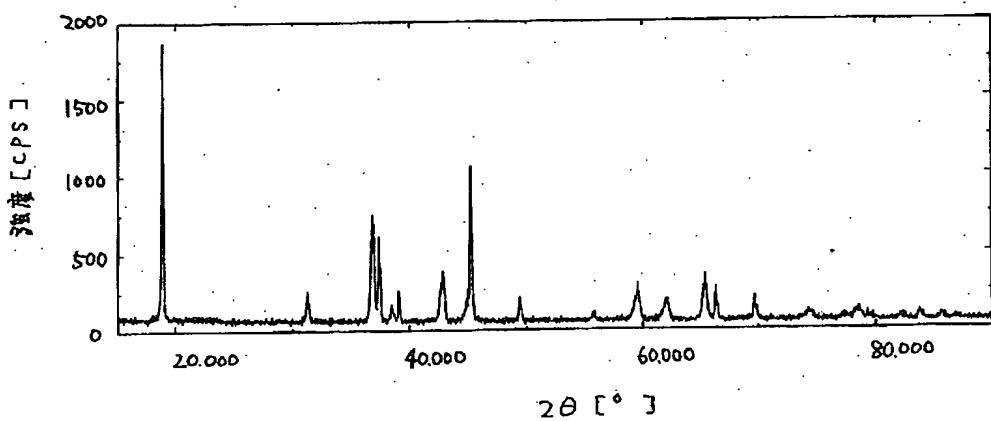
【図5】



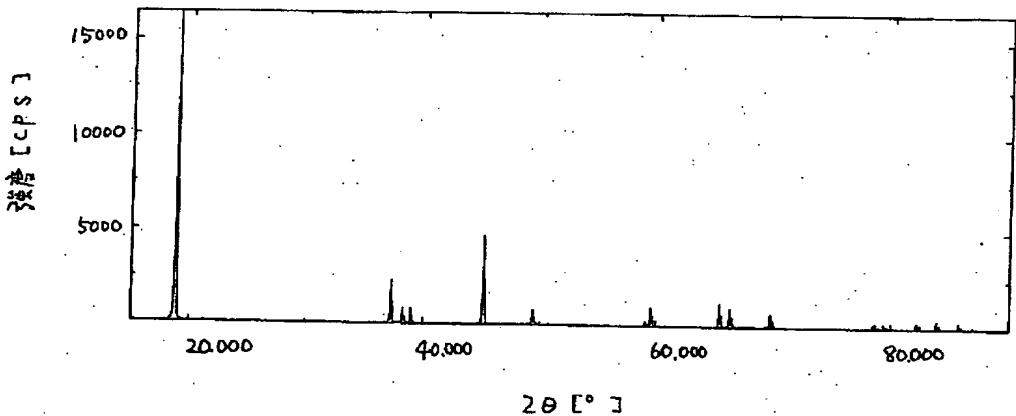
【図6】



【図7】



【図8】



【手続補正書】

【提出日】平成10年6月30日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 無定形もしくは多形の3価コバルト化合物の一方または両方とリチウム化合物の混合体を加熱処理して製造されることを特徴とするリチウムコバルト複合酸化物の製造方法。

【請求項2】 前記3価コバルト化合物が CoOOH 及び $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ であることを特徴とする請求項1記載の製造方法。

【請求項3】 前記リチウム化合物が、リチウムの酸化物、水酸化物及び塩類のうちから選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする請求項1あるいは2の製造方法。

【請求項4】 前記の加熱処理が $250 \sim 1000^\circ\text{C}$ の温度範囲で行われることを特徴とする請求項1～3いずれか1項の製造方法。

【請求項5】 請求項1～4のいずれか1項の方法で製造されたことを特徴とするリチウムコバルト複合酸化物。

【請求項6】 請求項5のリチウムコバルト複合酸化物を含有したことを特徴とする電極活物質。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】発明の詳細な説明

【補正方法】変更

【補正内容】

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はリチウムコバルト複合酸化物及び製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】六方晶系の層状結晶構造を持つ遷移金属酸化物は、適当なサイズの金属イオンを結晶の格子サイト及び／又は格子間に導入できることが知られている。特にリチウム層間化合物は、特定の電位差の下でリチウムイオンを結晶格子サイト及び／又は格子間に導入し、再びこれを取り出すことができるところから、リチウム複合化合物を電極活物質としたリチウム電池、二次電池が工業的に利用、生産されている。電極活物質としては、コバルト酸リチウムが最も基本であり、最も有効な材料である。高価なコバルトを安価な他の遷移金属、例えばニッケルやマンガン等に代替しようとする検討も行われているが、コバルトを完全に代替できる技術はまだない。

【0003】電極の調製は、従来、活物質の粉体、粉末状の導電材、バインダーを溶媒及び／又は分散媒に混合してスラリーやペーストとし、集電体に塗布、乾燥して行われる。したがって電池性能は、活物質粒子の特性、例えば結晶形態、粒径、かさ密度及び充填率、比表面積等に大きく影響を受けることになる。リチウム相間化合物は、一般には固相反応で、すなわち化合物を構成する原料成分粒子の混合体を加熱処理して調製される。したがって活物質粒子の特性は、原料成分の選択と原料成分粒子の特性及び混合体の混じり具合にも大きな影響を受けることになる。

【0004】乾式法と呼ばれる従来のリチウム相間化合物からなる電極活物質粒子の製造方法は、活物質を構成する原料成分粒子の所定量を混合、粉碎しながら混ぜ合わせた後、かかる活物質前駆体の混合体を加熱処理して

製造する方法である。この方法では、各原材料を分子レベルで混合することは不可能であり、かつ、粒子間でも均質に分散することは困難であった。したがって、かかる従来方法で製造された活物質は、組織に大きなバラツキを持ったものであった。さらに分散性の悪い粒子混合体の固相反応には高温焼成が必要なため、得られる活物質粒子は強く凝集して粗大化し、充填密度の低いものになってしまうという欠点があった。

【0005】しかも、コバルト源としてコバルトメタルや2価のコバルト化合物である水酸化コバルト、炭酸コバルト等を用いる従来技術では、800℃以上の高温焼成を必要とするため、得られるリチウムコバルト複合酸化物は、緻密な粗大粒子となり、粉碎処理を施さなければ電極材料として使用できないという欠点も有していた。一方、2価と3価の混合体と見れる四三酸化コバルトをコバルト源とする方法も検討されている。しかしながら一度焼成工程を経た四三酸化コバルトはそれ自体緻密なため、リチウムを結晶中の所定サイトに導入するのにはなかなか困難で、高温で焼成しても、得られるリチウムコバルト複合酸化物は組成変動の大きなものになってしまう問題があった。

【0006】さらに、六方晶系の形態を既に有する3価コバルト化合物を用い、イオン交換の手法を用いて低温でリチウムコバルト複合酸化物を製造する試みも検討された [Solid State Ionics 84, 169 ('96)]。しかしながらこの方法は、かかるコバルト化合物と2倍当量のリチウム化合物とを加圧してペレットとし、これとほぼ同量の水を加えて6気圧以上の加圧下に5日間程置いて製造されるという複雑な工程を必要とする欠点を有していた。しかもその後、過剰量のリチウム化合物を洗浄して除去し、さらに250℃以上の温度で1日間熱処理しなければ電極活物質としては使用できないという問題も有していた。

【0007】前駆体粒子混合体のこのような分散性の悪さや焼成のしにくさを改善する試みはこれまでにも種々なされていきた。例えば、電極活物質を構成するリチウムや所定の遷移金属のアルコキシド等からなるゾルを、ゾル・ゲル法の手法を用いてゲル化し、焼成して活物質とする方法がある。かかる方法では低温焼成が可能であり、また製造された活物質粒子は、微細な粒径と大きな表面積、高い充填率を持つことから、電極材料として有効と期待された。

【0008】しかしながら、かかるアルコキシド等は著しく高価なため、工業的には使用しにくいという難点があった。一方、活物質構成元素を含有する溶液からこれを塩として析出させ、均質に混合された前駆体混合体粒

子を得る湿式法も検討された。かかる方法では、通常、しう酸塩として析出、沈殿された前駆体混合体粒子を、水洗して乾燥し、焼成して活物質粒子としている。しかしながらしう酸塩の水に対する溶解性は元素により大きく異なり、このため洗浄中に組成のズレを生じてしまうという欠点があった。

【0009】さらに水酸化物や炭酸塩として沈殿させた場合も検討されているが、洗浄に伴う組成のズレは避け難いうえ、焼成による粒子の粗大化も引き起こしてしまうという問題もあった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、粒径、比表面積等を広範囲に制御でき、しかも均質な組成を有する、リチウム電池、二次電池用電極活物質、特に、リチウムコバルト複合酸化物の製造方法の提供と、かかる方法により製造された電極活物質の提供を目的とするものである。

【0011】

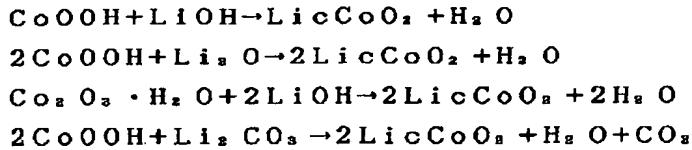
【課題を解決するための手段】本発明は、無定形及び/又は多形の3価コバルト化合物とリチウム化合物の混合体を加熱処理して製造することを特徴とするリチウムコバルト複合酸化物の製造方法、及び、本方法により製造されたリチウムコバルト複合酸化物と電極活物質を提供する。

【0012】本発明は、リチウムコバルト複合酸化物のコバルト源として、無定形及び/又は多形の3価コバルト化合物を用いる点に特徴がある。3価のコバルト化合物であればいずれも本発明に使用可能ではあるが、特に成長した特定の結晶構造を持たない CoOOH 及び/又は $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ であるのが、広い焼成温度範囲にわたって均質な組成のリチウムコバルト複合酸化物を製造できる点で好ましい。

【0013】 CoOOH 及び/又は $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の製造は、3価コバルトの錯塩溶液を加熱分解させる等の方法により成される。リチウム化合物としてはリチウム元素を含有するものであればいずれも使用可能である。しかしながら、取扱の容易な点からリチウムの酸化物、水酸化物、塩類、あるいはこれら化合物2種以上の混合物等であるのが好ましい。

【0014】上記コバルト化合物とリチウム化合物とからコバルト酸リチウムを合成する反応は下記式で示される。この式から明らかのように、本発明の反応は脱水縮合のような簡単な脱離反応で進行する。

【式1】



本発明では前記コバルト化合物と前記リチウム化合物の混合体を加熱処理して、リチウムコバルト複合酸化物を製造する。製造されたリチウムコバルト複合酸化物は、粒子の形態で電池材料として利用される。従って、前駆体混合体も粒子の形態であるのが好ましい。同様な理由から、コバルト化合物やリチウム化合物も、少なくともいずれか1つは粒子形態であるのが好ましい。

【0015】本発明のリチウムコバルト複合酸化物となる前駆体混合体の調製は、従来の乾式法の手法をそのまま用いることができる。すなわち、所定量の前記リチウム化合物の粒子と前記コバルト化合物の粒子を混合、粉碎することにより、均質に分散された前駆体混合体を得ることができる。本手法により均質な前駆体混合体が得られるのは、本発明に使用する前記コバルト化合物の効果による。また、リチウム化合物粒子とコバルト化合物粒子の混合体に溶媒及び／又は分散媒を加えて混合し、調製したスラリーをそのまま、あるいは乾燥して前駆体混合体とすることもできる。この場合、溶媒及び／又は分散媒としては水を用いることも可能である。

【0016】通常、本発明のコバルト源である CoOOH 及び／又は $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ は、しっかりと結晶構造をもたない極めて微細な粒子の軽い凝集体と見られる。かかるコバルト化合物粒子とリチウム化合物粒子の混合体に粉碎を加えながら混合する操作を加えると、コバルト化合物は容易に粉碎され、均質に分散混合された前駆体混合体が調製できる。一方溶媒及び／又は分散媒とのスラリーを経て調製した前駆体混合体は、コバルト化合物粒子の隙間にまでリチウム化合物が浸透し得るため、さらに低温の焼成においても均質なリチウムコバルト複合酸化物が製造できるものと期待される。本発明のリチウムコバルト複合酸化物には、他にも多くの遷移金属を配合できる。特に、クロム、銅、鉄、インジウム、マンガン、ニッケル、バナジウム等が有効と判断され、本発明に有効に用いられる。

【0017】これら遷移金属等の配合は、かかる金属の酸化物、水酸化物、過酸化物、塩類等の粒子あるいは溶液、分散液等の形状でなされ、本発明のリチウムコバルト複合酸化物の前駆体混合体に形成される。上述のごとくして調製された前駆体混合体の粒子は、焼成されて本発明のリチウムコバルト複合酸化物となる。焼成温度は $250 \sim 1000^\circ\text{C}$ の範囲であるのが好ましい。 250°C 未満の温度では反応が完結せず、残留未反応物が電池性能を低下させてしまう。一方 1000°C を超える温度では結晶構造に乱れが生じ易くなり、これが電池性能を低下させたり安全性を損ねたりしまうからである。

【0018】焼成時間は焼成温度にも依存するが、例えば 500°C の場合、少なくとも30分以上処理されるのが反応を終結できる点で好ましい。一方、反応終結後、長時間にわたって加熱処理を続けても得られるメリットは少ないとから、長くとも100時間であるのが好ましい。本発明のリチウムコバルト複合酸化物の製造方法は、低温焼成においてもしっかりした単一相の層状結晶構造を持つリチウム相間化合物を製造でき、製造コストの削減も可能となる。

【0019】本発明の方法で製造されたリチウムコバルト複合酸化物粒子は、強靭な層状結晶構造、微細な粒径、高い比表面積と充填率を持ち、電極活物質として特に有効に機能する。かかる活物質から形成された電極は、電池、二次電池用電極に有効に使用される。特にリチウムイオン電池を含めリチウム二次電池用電極として、極めて有効である。本発明の活物質を使用したリチウム二次電池は、大きな充放電容量と高いエネルギー密度を持ち、優れた充放電サイクル特性を発現する。

【0020】

【作用】本発明のリチウムコバルト複合酸化物の製造方法は、無定形及び／又は多形の3価コバルト化合物をコバルト源としている。本発明の方法において、低い焼成温度においてもリチウム相間化合物を形成する固相反応を終結できるのは、前述の式1にも示される通り、反応生成物と同様の3価のコバルト化合物をコバルト源としていることによるものと判断される。しかも、本発明に用いられる CoOOH 及び／又は $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ はX線回折パターンから判断されるように特定の成長した結晶形態を持たず、また高い比表面積から判断されるように、極めて微細な粒子の軽い集合体である。このため、容易に解碎されて分散し、リチウム化合物と良好に混和する。本発明の方法ではこれらの効果が作用し合い、広い焼成温度範囲にわたって、乱れのない単一相の層状結晶構造を有するリチウムコバルト複合酸化物が製造できる。

【0021】本発明の方法によれば、製造されるリチウムコバルト複合酸化物の諸特性は、焼成条件、特に温度と時間とを管理することにより制御できる。上述のように本発明の全駆体混合体は、 250°C といった低温焼成でも反応が完結する。かかる温度条件に長時間、反応生成物であるリチウム相間化合物を放置しても、粒子が粗大化するといった厄介な問題は生じない。一方 800°C といった高温では、短時間に反応が終結してしまうため、粒子の緻密化や粗大化を起こす前に焼成工程を終了できる。

【0022】よって、本発明の方法では、微細な粒径、高い比表面積、高い充填率、及び強靭な層状結晶構造を有するリチウムコバルト複合酸化物が製造できる。高い比表面積を有する本発明の活物質は電解質溶液との大きな接触面積を持ち、リチウムイオンのスムースな移動を可能にする。また本発明の活物質の持つ強靭な結晶は、リチウムイオンの挿入及び脱離時の歪の発生を抑制し、電極の破壊を防止する。かかる作用の結果、本発明の活物質を用いた二次電池は、大電流を流せ、急速充電が可能で、しかも高容量と長寿命を達成した。

【0023】

【実施例】

(実施例1) pHを11.5としたアンモニア水にヘキサコバルト(III)酸ナトリウムを加えて搅拌、溶解させ、不溶物を除去した後95℃に加熱したら析出物を生じた。この析出物を取り出し、水洗、乾燥後、元素分析した結果、コバルト含有量が64.2wt%で、3価のコバルトを64.0wt%、水素を1.2wt%、酸素を33.8wt%含有していることがわかり、この黒褐色の析出物はほぼCoOOHであると判断された。このCoOOHの91.8gとLi₂Oを15g、水100gを混合し、95℃にて搅拌した、1時間後、乾固した粉体を取り出し、さらに100℃にて2時間乾燥して、リチウムコバルト複合酸化物前駆体粒子105.5gを得た。この前駆体粒子を700℃にて3時間焼成したら、97.1gのLiCoO₂が得られた。図1はそのX線回折パターンであり、図2はその走査電子顕微鏡写真である。これら二つの図は結晶性良好なLiCoO₂の特徴を明確に示している。また、レーザー散乱法による平均粒径は5.6μmであり、図3から粒径の揃ったものであることがわかる。さらに窒素吸着法により求めた比表面積は0.6m²/gであった。

【0024】なお、図4は原料としたCoOOHのX線回折パターンであり、その平均粒径は10.4μmであった。

【0025】(比較例1)2.3重量%の水を含有したCo(OH)₂の95gを800℃にて2時間加熱処理し、平均粒径11.2μmのCo₃O₄を78.5g得た。これに36.1gのLi₂CO₃と100gの水を加えて混合し、実施例1と同様にして125.5gリチウムコバルト複合化合物前駆体粒子を調整した。この前駆体粒子を700℃にて2時間焼成した後X線回折を測定したが、LiCoO₂の六方晶系に基づく(003)や(104)といった特徴的な強い反射はほとんど観察

されなかった。なお図5は、ここで使用したCo(OH)₂のX線回折パターンであり、図6はCo₃O₄のX線回折パターンである。

【0026】(比較例2)比較例1と同様にして調整したリチウムコバルト複合酸化物前駆体粒子を900℃にて24時間焼成し、LiCoO₂の合成を試みた。しかしながら、図7に示したように焼成物のX線回折を測定した結果、Co₃O₄に基づく特徴的な反射が観察され、まだ反応の完結していないことがわかった。

【0027】(実施例2)実施例1と同様にして調整したリチウムコバルト複合酸化物前駆体粒子を380℃にて15時間焼成し、LiCoO₂の合成した。図8はこのもののX線回折パターンで、結晶性良好なLiCoO₂の特徴を示していた。またその平均粒径は10.8μm、比表面積は35.1m²/gであった。

【0028】(実施例3)実施例1と同様のCoOOHを91.8g、及びLi₂CO₃の37.0gを乳鉢に取り、搅拌、粉碎しながら混合した後、600℃で3時間加熱処理して、95.8gのLiCoO₂を得た。このLiCoO₂の90部、カーボン5部、及びポリフッ化ビニリデン5部に20部のN-メチルピロリドンを加えて混練りして、ペーストとした。このペーストをアルミ箔に塗布して乾燥後、圧延して所定の大きさに打ち抜き、正極板とした。

【0029】次に、95部のカーボンと5部のポリフッ化ビニリデンに20部のN-メチルピロリドンを加えて混練りしてペーストとした。このペーストを銅箔に塗布して乾燥後、圧延して所定の大きさに打ち抜き、負極板とした。こうして得られた正極板、負極板にそれぞれリード線を取り付け、ポリオレフィン系セパレーターを介してステンレス製セルケースに収納した。続いて、エチレンカーボネートとジエチレンカーボネートの混合液に六フッ化リチウムを1モル/リットル溶かした電解質溶液を注入し、モデルセルとした。電池特性は、充放電測定装置を用い、25℃において、最大充電電流0.20mAで電池電圧4.2Vになるまで充電した後、同一電流で2.7Vになるまで放電する充放電の繰返しを行い、初期放電容量と100サイクル後の放電容量とを求めて評価した。

【0030】その結果を表1にした。なお、容量保持率は式2で求めた。

【式2】

$$\text{容量保持率 (\%)} = \frac{100 \text{サイクル経過後の放電容量}}{\text{初期放電容量}} \times 100$$

【表1】

初期放電容量	156 (mAh/g)
100サイクル経過後の放電容量	143 (mAh/g)
容量保持率	91.7 (%)

表1より本モデルセルは、電気容量が大きく、サイクル寿命の長いことがわかる。

【0031】(実施例4) 実施例3と同様に、91.8 gのCoOOHと42.1 gのLiOH・H₂Oを攪拌、粉碎して混合し、500°Cで10時間加熱処理して、96.0 gのLiCoO₂を得た。このLiCoO₂

を用いたことを除き、実施例4と同様にしてモデルセルを作成し、その電池特性を調べた。その結果を表2に示した。

【表2】

初期放電容量	159 (mAh/g)
100サイクル経過後の放電容量	142 (mAh/g)
容量保持率	89.3 (%)

表2より本モデルセルは、電気容量が大きく、サイクル寿命の長いことがわかる。

【0032】

【発明の効果】本発明の方法によれば、微細で、強固に発達した層状の結晶構造、及び高い比表面積とを有するリチウムコバルト複合酸化物が、250～1000°Cという広い温度範囲で安定して製造できる。また、かかるリチウムコバルト複合酸化物は高い充填率を持つことから、リチウム二次電池用電極活物質として特に優れてい

る。そして、本発明の方法で製造されたLiCoO₂を

電極活物質としたリチウム二次電池は、電気容量が大きく、エネルギー密度と充放電効率が高いうえ、寿命が長いというすぐれた効果を有している。

【手続補正3】

【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図4

【補正方法】変更

【補正内容】

【図4】

